Über die
Halogen- und Thioderivate
der 4-Azopyrazole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Richard Leonhardt

aus Warin.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1904.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in inniger Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

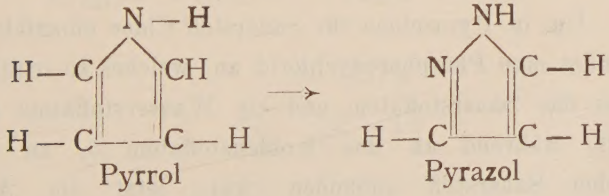
https://archive.org/details/IA41552723_0088

Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren werden von A. Michaelis und seinen Schülern Azole eingehend studiert.

Mit dem Kollektivnamen Azole bezeichnet man eine Reihe von Körperklassen, die sämtlich einen fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ring besitzen und die sich von einfach zusammengesetzten fünfgliedrigen Körpern, wie Pyrrol, Thiophen und Furan ableiten lassen.

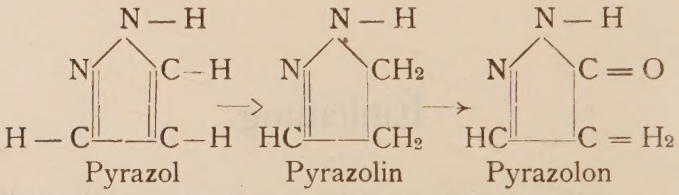
Die wichtigsten dieser Azole sind die Pyrazole, die man sich aus dem Pyrrol durch Ersatz einer der Imidgruppe benachbarten Methingruppe durch Stickstoff entstanden denken kann.



Pyrrol Pyrazol

Durch Ersatz der Wasserstoffatome im Pyrazol durch Halogen oder Radikale erhält man die verschiedensten Derivate. Bei der Reduktion gehen die Pyrazole, speziell die phenylsubstituierten durch Addition von zwei Atomen

Wasserstoff in Pyrazoline über; aus diesen leitet man durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen gegen ein Sauerstoffatom eine neue Körperklasse, die Pyrazolone ab.



Pyrazol Pyrazolin Pyrazolon

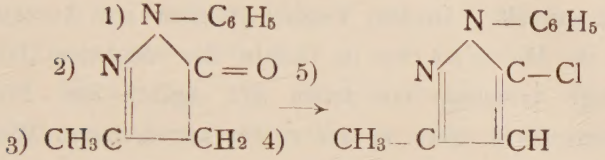
Die Bezeichnung der Pyrazolonderivate geschieht nach einem Vorschlag von L. Knorr[1] in der Weise, dass man das Stickstoffatom der Imidgruppe mit 1 bezeichnet und die anderen über N fortfahrend mit 2, 3. 4 und 5 benennt.

Die Darstellbarkeit von Halogen-, Nitro-, Amido- und Azopyrazolen und Pyrazolmerkaptanen beweist die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen. Das am längsten bekannte Pyrazolon ist das von L. Knorr[2] dargestellte 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, welches durch Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin entsteht.

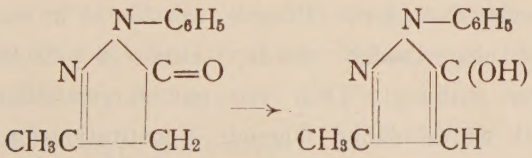
Um in Pyrazolone für Sauerstoff Chlor einzuführen, wendet man Phosphoroxychlorid an, welches so reagiert, dass das Sauerstoffatom und ein Wasserstoffatom austritt, während an das Kohlenstoffatom 5, an dem vorher Sauerstoff gebunden war, jetzt ein Atom Chlor tritt. Die Kohlenstoffatome 4 und 5, die vorher

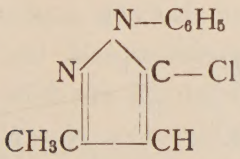
1) A. 238, 137.
2) A. 238, 138.

durch eine einfache Bindung aneinandergereiht waren, werden dadurch doppelt gebunden.



Man kann sich den Verlauf auch so vorstellen, dass bei hoher Temperatur die Pyrazolone aus der Keto- in die Enolform übergehen, indem eins der zwei Wasserstoffatome vom Kohlenstoffatom 4 zum Sauerstoff, der am Kohlenstoffatom 5 gebunden ist, hinzutritt und mit diesem Hydroxyl bildet. Die Kohlenstoffatome 4 und 5 würden infolge dessen eine doppelte Bindung erhalten. Durch Substitution des Hydroxyls durch Chlor käme man zu demselben Resultat wie oben angegeben:



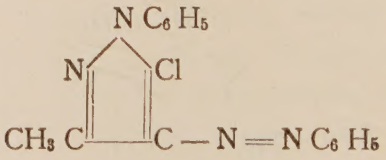


Die ersten Arbeiten mit Hülfe von Phosphoroxychlorid Chlor in Pyrazolone einzuführen, wurden im Jahre 1898 von Prof. Dr. A. Michaelis und

H. Röhmer[1] ausgeführt. Sie erhielten aus dem von L. Knorr dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon ein Chlorpyrazol, welches in der 5-Stellung das Halogenatom enthält. Diesem Versuch folgten auf Anregung von A. Michaelis im Laufe der nächsten Jahre analoge Arbeiten, aus denen sich ergibt, dass Phosphoroxychorid stets in der vorher angedeuteten Weise einwirkt.

U. Voss[2] stellte ein in 4-Stellung methyliertes 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-Derivat dar, während Greiss[3] ein entsprechendes Acetyl- und Benzylderivat erhielt. Von R. Pasternack[4] wurden die Einwirkungsprodukte von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin und von Th. Sudendorf[5] dieselben auf Tolypyrin untersucht.

Mir war die Aufgabe zugefallen, die Einwirkungsprodukte von Phosphoroxychlorid auf das 1 Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-pyrazolon zu untersuchen. Es ergab sich nun, dass auch das erwähnte Azopyrazolon, wie oben angeführt, durch Phosphoroxychlorid in ein Chlorpyrazol umgewandelt wurde, welches in 5-Stellung das Halogen enthielt. Dem von mir dargestellten Chlorpyrazol würde daher folgende Konstitutionsformel zukommen:



1) B. 31, 3193.
2) Inaug.-Dissert. Rostock.
3) Inaug.-Dissert. Rostock.
4) B. 32, 2398.
5) B. 33, 2615.

Das meiner Arbeit als Ausgangsmaterial dienende Azopyrazolon, welches rote bei 156 ° schmelzende Nadeln bildet, kann entweder nach L. Knorr [1] durch Kondensation von Diazobenzolchlorid mit 1 Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder nach Japp und Klingemann [2] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylhydrazonacetoglyoxylsäureaethylester dargestellt werden. Es entsteht nach beiden Methoden ein Körper von gleichem Aussehen und gleichem Schmelzpunkt.

In jüngster Zeit ist nun von mehreren Forschern eine Reihe von Tatsachen mitgeteilt worden, welche übereinstimmend dartun, dass sich unter Umständen die Phenylazo- in die Phenylhydrazongruppe oder auch umgekehrt die letztere sich in die erstere umlagern kann. Körper, die aus Diazobenzolchlorid und den Natriumsalzen gewisser Methylenverbindungen entstehen, haben sich als identisch erwiesen mit solchen, die aus Phenylhydrazin und entsprechenden Keto- oder Aldehydverbindungen erhalten werden. So zeigte Richard Meyer,[3] dass das Produkt aus Diazobenzolchlorid und Natriummalonsäureester, dem a priori die Formel

$$C_6H_5N:NCH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

beigelegt werden musste, durchaus identisch sei mit der Verbindung, die aus Mesoxalsäureäther und Phenylhydrazin erhalten wird und für die die Formel

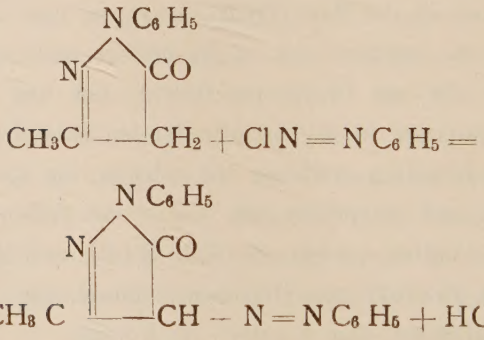
$$C_6H_5NH-N=C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

vorauszusetzen war.

1) A. 238, 183.
2) A. 247, 206.
3) B. 21, 1697.

Es konnte also in der erhaltenen Verbindung entweder eine wahre Azogruppe oder eine Hydrazongruppe enthalten sein.

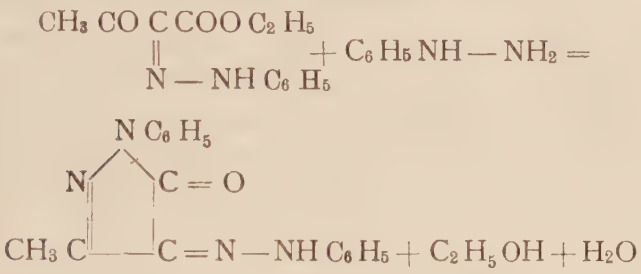
Von demselben Gesichtspunkt aus musste es also zweifelhaft sein, ob in der von L. Knorr und in der von Japp und Klingemann dargestellten Verbindung eine Azo- oder Hydrazongruppe an der 4-Stellung des Pyrazolons haftete. Die Darstellung des 1 Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-pyrazolons nach Ludwig Knorr, der diesen Körper durch Kondensation von Diazobenzolchlorid mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon



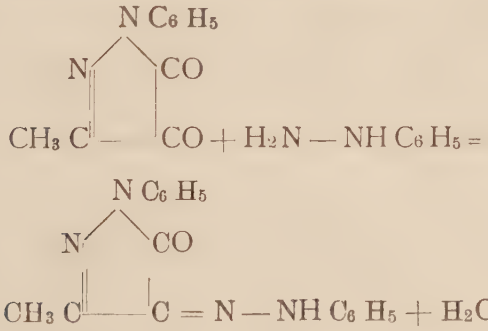
erhielt und die rote Farbe des Körpers selbst, (Beruthsen[1]) sprechen entschieden dafür, dass ein wahrer Azokörper vorliegt. Nach der Darstellung von Japp und Klingemann, welche dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylhydrazonacetoglyoxylsäureaethylester gewannen, ist es ebenso wahrscheinlich, dass das Pyrazolon an der 4-Stellung eine Hydrazongruppe enthält, weil im Ausgangsmaterial

1) B. 21, 743.

Hydrazongruppen enthalten sind. Dem Pyrazolonderivat würde danach folgende Formel zukommen:

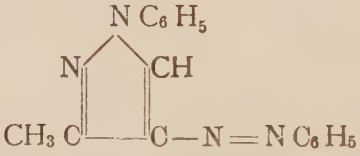


Aus dem von mir dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol ergibt sich bestimmt, dass sich die Hydrazongruppe in die Azogruppe umgewandelt hat, dass also in der vorliegenden Muttersubstanz in 4-Stellung eine wahre Azo- und nicht eine Hydrazongruppe enthalten ist. Ebenso beobachtete K n o r r, dass die rote bei 156 ° schmelzende Verbindung auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-pyrazolon entsteht:



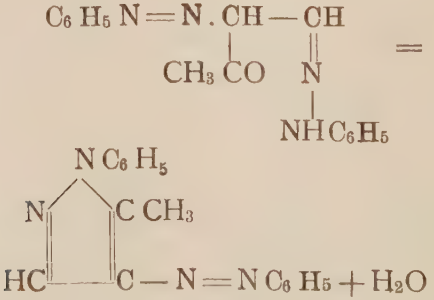
Es war also fraglich, ob sich die Azogruppe $N=NC_6H_5$ mit einem Wasserstoffatom in die Hydrazongruppe oder letztere in die Azogruppe umlagert.

Das Chlor ist in dem Phenylmethylchlorpyrazolazobenzol festgebunden, so dass es weder bei der Behandlung mit wässerigem noch alkoholischem Kali ersetzt wird. Die Reduktion gelingt ziemlich leicht durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffes, alkalischen Ursprungs. Man gelangt so über das entsprechende Chlorpyrazol zu dem 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazol.



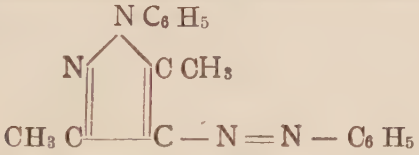
über dessen Natur als Azokörper kein Zweifel sein kann. Es ist somit ein neuer Weg gezeigt, um von Azopyrazolonen über die entsprechenden Chlorpyrazole zu Azopyrazolen zu gelangen.

Bisher sind Azopyrazole und Azopyrazoline entweder durch Kondensation von gewissen Keto- oder Aldehydverbindungen mit Phenylhydrazin erhalten worden oder durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Pyrazole oder Pyrazoline. So erhielten C. Beyer und L. Claisen[1] aus Phenylazoacetessigaldehyd und Phenylhydrazin



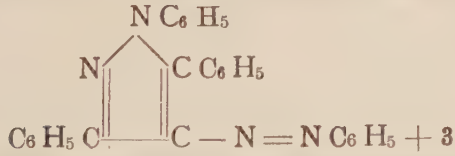
1) B. 21, 1700.

das 1-Phenyl-4-azobenzol-5-methylpyrazol, welches bei 112 ° schmilzt und mit dem von mir dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazol, dessen Schmelzpunkt bei 126 ° liegt, isomer ist. Dieselben Chemiker [1] erhielten a) aus Phenylazoacetylaceton und Phenylhydrazin das 1-Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-5-methylpyrazol

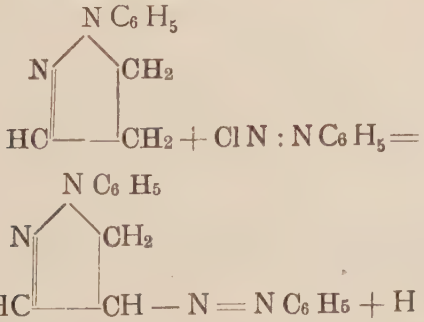


welches bei 63 ° schmilzt, und b) aus Phenylazodibenzoylmethan mit Phenylhydrazin ein 1-Phenyl-3-phenyl-4-azophenyl-5-phenylpyrazol,[2] dessen Schmelzpunkt bei 156 bis 157 ° liegt. Die letztere Verbindung ist auch von v. Pechmann[3] aus Diphenyltriketon mit Phenylhydrazin dargestellt worden:

$$C_6H_5\,CO\,CO\,CO\,C_6H_5 + 2\,NH_2 - NH\,C_6H_5 =$$



Durch Kondensation von Diazobenzolchlorid mit Phenyl-pyrazolin ist ein



1) B. 21. 1702. 2) B. 21, 1703. 3) B. 23, 3383. 4) J. f. pr. Ch. 50, 538.

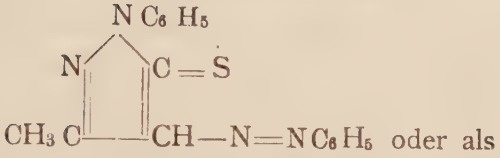
1-Phenyl-4-azobenzolpyrazolin dargestellt worden, welches bei 156° schmilzt.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazol ist wie die vorher erwähnten Azopyrazole unlöslich in Alkali, leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Salzsäure löst es sich ebenfalls, und beim Erkalten scheidet sich ein salzsaures Salz in roten Nadeln aus, das beim Liegen an der Luft die Salzsäure nach und nach wieder abgibt.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol bildet feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 109° und löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig u. s. w. Es hat schwach basische Eigenschaften, indem es in konzentrierter Salzsäure löslich ist, durch Wasser aus dieser Lösung aber leicht wieder gefällt wird. Ein Jodmethylat bildet die Verbindung nicht mehr. Vom Pyrazolonazobenzol unterscheidet sie sich sogleich durch ihre Unlöslichkeit in Alkalilauge. Obgleich nun in dem vorliegenden Chlorpyrazol das Halogen durch alkoholisches Kali nicht ersetzt werden kann, wird durch Schwefelalkalien das Halogen leicht durch die einwertige SH-Gruppe eliminiert. Bei einem Versuch mit Schwefelammonium das Azochlorpyrazol in eine Hydrazoverbindung überzuführen, erwies es sich, dass Schwefelammonium in ganz anderer Weise einwirkt, wie erwartet war. Das Chloratom wurde durch die einwertige SH-Gruppe ersetzt und Salzsäure frei.

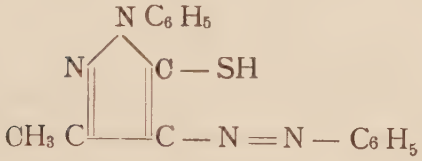
Die entstandene dunkelrote Verbindung kann entweder als

Thiopyrazolon

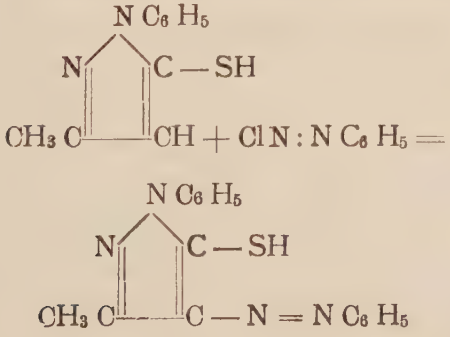


oder als

Thioazopyrazol

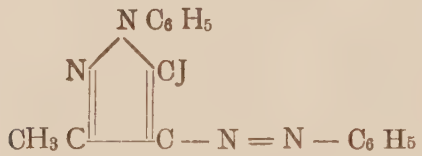


aufgefasst werden. Für die erstere Auffassung spricht die Tatsache, dass in der Muttersubstanz ein wahres Ketopyrazolon vorliegt. Durch das Verhalten in seinen Derivaten jedoch, wie die Ester-, Sulfid-, Disulfid-, Sulfon- und Quecksilbersalzbildung beweisen, ist es ebenso wahrscheinlich, dass ein wahres Merkaptan vorliegt. Ein weiterer Grund, dass ein Thiopyrazol vorliegt, ist seine Bildungsweise nach R. Pander[1] aus 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazol mit Diazobenzolchlorid:



1) B. 37. 2774.

Als eine auffällige und interessante Beobachtung will ich noch erwähnen, dass nach der üblichen Darstellungsmethode mit Hülfe von Jod in Form von Jodjodkaliumlösung oder ätherischer Jodlösung auf die wässerige alkalische Azothiopyrazollösung zum Disulfid zu gelangen, stets Jodpyrazol erhalten wurde:



Die Darstellung des Disulfids gelang nur durch Einwirkung von Jod auf das Quecksilbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-thiopyrazols in Toluollösung. Ein weiteres merkwürdiges Verhalten zeigt das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol durch seine Umsetzung mit Jodkaliumlösung beim Kochen, indem es glatt in Jodpyrazol übergeführt wird, welches identisch mit dem vorher erwähnten ist und bei 129 ° schmilzt.

Der anfangs eingeschlagene Weg mit Hilfe von Schwefelammonium die Azothiopyrazole darzustellen, wurde jedoch wieder verlassen. Die Konzentration der Schwefelammoniumlösung, die anzuwendende Menge und die Dauer der Einwirkung spielen dabei eine so wichtige Rolle, dass es trotz sorgfältiger Untersuchungen nicht festgestellt werden konnte, unter welchen Bedingungen eine gleichmässige und quantitative Ausbeute von Thiopyrazol zu erzielen ist. Es wurde mehrmals beobachtet, das das anfangs sich bildende Thiopyrazolon, welches durch eine dunkelrote Farbe erkannt wurde, bis zum

1-Phenyl-3 methyl-4 azobenzolpyrazol und bis zu in Wasser löslichen Substanzen, die nicht isoliert werden konnten, reduziert wurde.

Schwefelkalium und Schwefelnatrium wirken bei weitem nicht so energisch ein, vielmehr dauert die vollkommene Umsetzung bis zum Thiopyrazol einige Stunden. Die auf diesem Wege erzielte Menge an Thiopyrazol entspricht fast dem angewandten Chlorpyrazol.

Bei der Einwirkung von neutralem Schwefelnatrium auf 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol reagieren nicht zwei Moleküle Pyrazol, sondern die Umsetzung vollzieht sich unter Reaktion von Molekül auf Molekül

$C_{16}H_{13}N_4Cl + Na_2S = C_{16}H_{13}N_4SNa + NaCl$

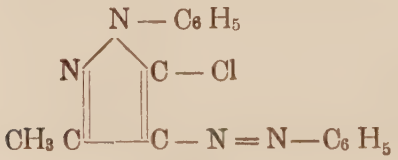
indem sich das Natriumsalz bildet, aus dem durch Salzsäure das reine Thiopyrazol erhalten wird.

Die Darstellung des Sulfids gelang nur durch Zusammenschmelzen von Chlorpyrazol und Thiopyrazol auf dem Wasserbad, bei welcher Operation Salzsäure entweicht. Den Vorgang drückt folgende Gleichung aus:

$$C_{16}H_{13}N_4Cl + H.SC_{16}H_{13}N_4 = C_{16}H_{13}N_4S.C_{16}H_{13}N_4 + HCl.$$

Experimenteller Teil.

1 Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 g des Knorr'schen Phenylmethylpyrazolonazobenzols mit 40 g Phosphoroxychlorid zehn Stunden hindurch im Einschmelzrohr auf 120—125° oder 24 Stunden im Wasserbad erhitzt und die entstandene dunkelgelbe, durchsichtige Flüssigkeit nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Das Chlorpyrazol scheidet sich hierbei als pulvriger Körper ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2024 g Substanz ergaben 0,4792 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,75 %	64,57 %
H = 4,38 „	4,46 „

Stickstoffbestimmung:

0,1842 g Substanz ergaben 29,8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 766 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,89 %	18,75 %

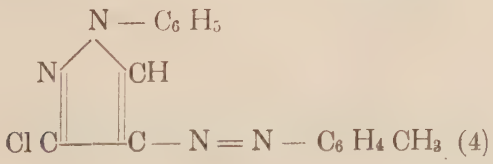
Chlorbestimmung:

Die vollständige Zersetzung der Substanz erfolgt bei 200°.

0,2524 g Substanz ergaben 0,1220 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,98 %	11,96 %

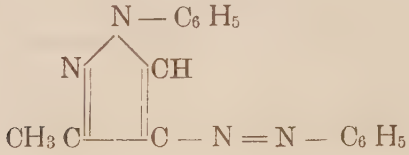
Das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol bildet feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 109° und löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig u. s. w. Vom Pyrazolonazobenzol unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Alkalilauge. Dies Chlorpyrazol ist isomer mit dem von A. Michaelis und H. Simon[1] erhaltenen 1-Phenyl-3-chlorpyrazol-4-azo-p-toluol,



welches bei 106° schmilzt. Letztere Verbindung wurde durch Behandeln des 1-Phenyl-3-chlor-4-azo-p-tolyl-5-chlorpyrazols mit Zinkstaub und Natronlauge erhalten.

1) Privatmitteilung.

1-Phenyl-3-methyl-4 azobenzolpyrazol.



Fünf Gramm des Chlorpyrazols werden heiss in 50 g Alkohol gelöst und 40 g Zinkstaub nebst 30 g Natronlauge (40 %) hinzugefügt. Hört die Wasserstoffentwickelung auf, so setzt man nochmals dieselbe Menge Zinkstaub und Natronlauge hinzu, worauf die dunkelgelbe Lösung allmählich hellgelb wird. Nach Beendigung der Reaktion trennt man die leichtere alkoholische Schicht von der schwereren alkalischen Flüssigkeit, verdunstet den Alkohol, wäscht die erhaltenen Krystalle mit essigsäurehaltigem Wasser, um anhaftendes Alkali zu entfernen, und krystallisiert sie aus Alkohol um.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1930 g Substanz ergaben 0,5180 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,28 %	73,20 %
H = 5,34 „	5,24 „

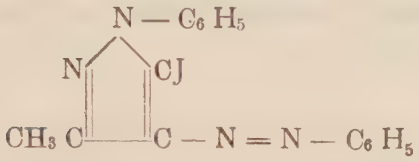
Stickstoffbestimmung:

0,1212 g Substanz ergaben 22,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18 ° und 766 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 21,37 %	21,23 %

Das Phenylmethylpyrazol-azobenzol krystallisiert in kleinen rotgelben Blättchen, welche bei 126 ° schmelzen. In Alkali ist es vollkommen unlöslich.

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-jodpyrazol.



Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man 5 g Chlorpyrazol mit 5 g Jodkalium in 60 g wasserhaltigen Alkohol (10 % H_2O) eine halbe Stunde am Rückflusskühler.

Das Jodpyrazol ist in Alkohol schwerer löslich als das Chlorpyrazol; es scheidet sich daher schon zum grössten Teil nach erfolgter Umsetzung aus der noch heissen Lösung in flachen Nadeln aus. Die nach dem Erkalten gesammelten Krystalle werden auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, um anhaftendes Chlorkalium zu entfernen, und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2098 g Substanz ergaben 0,3782 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,48 %	49,16 %
H = 3,35 „	3,66 „

Stickstoffbestimmung:

0,1782 g Substanz ergaben 22,8 ccm feuchten Stickstoff bei 19 ° und 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,43 %	14,67 %

Jodbestimmung:

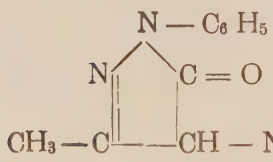
Die vollständige Umsetzung zu Jodsilber erfolgt erst bei einer Temperatur von 250 °.

I. 0,1474 g Substanz ergaben 0,0878 g Ag J.
II. 0,1386 g Substanz ergaben 0,0832 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 32,73 %	32,22 %	32,44 %

Das Jodpyrazol bildet flache rotgelbe Nadeln, welche beim Zerreiben hellgelb aussehen und bei 129 ° schmelzen. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht das Jodpyrazol dem Chlorpyrazol. Mit Zink- und Alkalilauge liefert es ebenfalls das bei 126 ° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol.

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-toluolpyrazolon.



Die Herstellung dieser Verbindung geschieht in folgender Weise:

35 g -o-Toluidin werden in einer Mischung von 150 g Salzsäure und 450 g Wasser gelöst und unter Eiskühlung so lange mit einer Lösung von 25 g Natriumnitrit in 75 g Wasser versetzt, bis mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Die so erhaltene Diazotoluolchloridlösung lässt man dann vorsichtig in eine Lösung von 50 g Phenylmethylpyrazolon in 300 g Eisessig, welche von aussen gut gekühlt wird, fliessen. Der Azokörper scheidet sich vollkommen beim Verdünnen der Lösung mit Eiswasser als rotes Pulver ab, welches aus gleichen Teilen Alkohol und

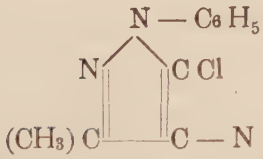
Essigsäure umkrystallisiert rote Nadeln bildet, die bei 185 ° schmelzen. In seinen Eigenschaften gleicht diese Substanz ganz dem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-4-azobenzol.

Stickstoffbestimmung:

0,1908 g Substanz ergaben 32,0 ccm feuchten Stickstoff bei 14 ° und 748 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,18 %	19,41 %

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-tolyl-5-chlorpyrazol.



Die Einführung von Chlor in die Tolylverbindung geht leichter vor sich als bei der Phenylprodukten. Während bei der Tolylverbindung schon nach 12 Stunden im Wasserbad Umsetzung mit Phosphoroxychlorid stattfindet, tritt sie bei der Phenylverbindung erst nach 24 Stunden ein. Am vorteilhaftesten verfährt man so, dass man im Einschmelzrohr 5 g Azopyrazolon mit 30 g Phosphoroxychlorid (also weniger als bei der Darstellung der Phenylverbindung) zehn Stunden auf 115—120 ° erhitzt. Der Rohrinhalt wird nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, woraus sich das Chlorpyrazol als gelbe pulvrige Masse abscheidet, die aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2192 g Substanz ergaben 0,5272 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,71 %	65,59 %
H = 4,83 „	4,88 „

Stickstoffbestimmung:

0,1894 g Substanz ergaben 30,0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,03 %	18,06 %

Chlorbestimmung:

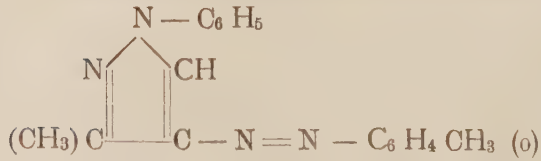
I. 0,1582 g Substanz ergaben 0,0700 g Ag Cl

II. 0,1908 g Substanz ergaben 0,0738 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 11,43 %	10,94 %	11,35 %

Das Azo-o-tolylchlorpyrazol bildet feine gelbe Nadeln, welche bei 94° schmelzen. In ihren Eigenschaften gleichen sie ganz dem Azophenylchlorpyrazol. Mit Zinkstaub und Alkali gibt das 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-tolylchlorpyrazol das 1-Phenyl-3 methyl-4 azo-o-tolylpyrazol.

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-tolyl-pyrazol.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 g

Phenylmethyl-azo-tolylchlorpyrazol in 50 g heissem Alkohol gelöst und 40 g Zinkstaub nebst 30 g Natronlauge (20%) hinzugefügt. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so setzt man nochmals dieselbe Menge Zinkstaub und Natronlauge hinzu, worauf die dunkelgelbe Lösung allmählich hellgelb wird. Man verfährt weiter genau wie bei der Herstellung der homologen Azophenylverbindung. Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-tolylpyrazol bildet goldgelbe Blättchen, welche bei 91 ° schmelzen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2086 g Substanz ergaben 0,5602 g CO_2 und 0,1096 g H_2O.

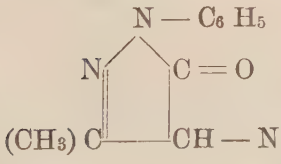
Berechnet:	Gefunden:
C = 73,91 %	73,24 %
H = 5,80 „	5,84 „

Stickstoffbestimmung:

0,1798 g Substanz ergaben 32,2 ccm feuchten Stickstoff bei 17 ° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,29 %	20,96 %

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-p-tolylpyrazolon.



Das -1-Phenyl-3-methyl-4-azo-p-tolylpyrazolon wird der o-Verbindung analog aus Phenylmethylpyrazolon und -p-Toluidin dargestellt. Es bildet kleine rote Nadeln,

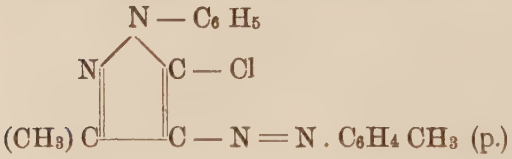
welche bei 141 ° schmelzen. In seiner Eigenschaft gleicht die p-Verbindung dem Phenylmethylazaphenylpyrazolon.

Stickstoffbestimmung:

0,1788 g Substanz ergaben 29,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15 ° und 749 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,18 %	19,23 %

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-p-tolyl-5-chlorpyrazol.



bildet ebenfalls feine gelbe Nadeln, welche in ihren Eigenschaften den vorher beschriebenen homologen Chlorpyrazolen gleichen. Der Schmelzpunkt dieses Chlorpyrazols liegt bei 118 °.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2318 g Substanz ergaben 0,5554 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,71 %	65,34 %
H = 4,83 „	5,23 „

Stickstoffbestimmung:

0,1638 g Substanz ergaben 25,8 ccm feuchten Stickstoff bei 18 ° und 762 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,03 %	18,24 %

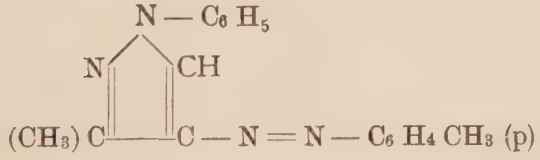
Chlorbestimmung:

I. 0,1357 g Substanz ergaben 0,0624 g Ag Cl.

II. 0,1604 g Substanz ergaben 0,0738 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 11,43 %	11,37 %	11,38 %

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-p-tolylpyrazol.



bildet wie die o-Verbindung goldgelbe Blättchen, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 84° schmelzen. In ihren Eigenschaften gleicht die p-Verbindung ganz dem 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-tolylpyrazol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2004 g Substanz ergaben 0,5412 g CO_2 und 0,1082 g H_2O.

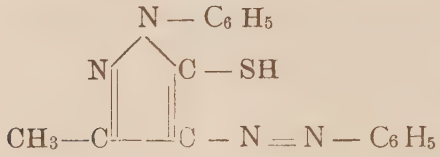
Berechnet:	Gefunden:
C = 73,91 %	73,65 %
H = 5,80 „	5,99 „

Stickstoffbestimmung:

0,1492 g Substanz ergaben 27 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 746 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,29 %	20,70 %

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-thiopyrazol.



Zur Darstellung der Thiopyrazole fertigt man sich eine Lösung von Schwefelnatrium an nach folgender Angabe.

40 g Natriumhydroxyd werden in 120 g Wasser gelöst. Die eine Hälfte der Natronlauge wird vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit der anderen Hälfte gemischt. Durch das Einleiten von H_2S bildet sich Natriumsulfhydrat, welches sich mit Natriumhydroxyd zu Schwefelnatrium umsetzt nach folgender Gleichung:

$$NaSH + NaOH = Na_2S + H_2O.$$

Die Lösung enthält also nahezu 25 % neutrales Schwefelnatrium. Um nun das Thiopyrazolon zu gewinnen, löst man 5 g Chlorpyrazol in 50 g heissem Alkohol, fügt 20 g Schwefelnatriumlösung hinzu und kocht 6—8 Stunden am Rückflusskühler. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Das entstandene Thiopyrazol geht als Natriumsalz in Lösung und wird aus der klaren erkalteten Lösung durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Die Mischung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad bis zur Verjagung des Alkohols erwärmt, worauf sich der rote Niederschlag zusammenballt und leicht abfiltriert werden kann. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit warmen

Wasser nachgewaschen, auf Tonplatten getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Vorgang lässt sich so erklären, dass das Chlorpyrazol sich mit Schwefelnatrium zu dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3 methyl-4-azophenylthiopyrazols und Chlornatrium umsetzt.

$C_{16} H_{13} N_4 Cl + Na_2 S = C_{16} H_{13} N_4 S Na + Na Cl.$

Salzsäure zersetzt das Natriummerkaptid zu Merkaptan und Chlornatrium.

$C_{16} H_{13} N_4 S Na + H Cl = C_{16} H_{13} N_4 SH + Na Cl.$

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2168 g Substanz ergaben 0,5172 g CO_2 und 0,0932 $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,31 %	65,06 %
H = 4,76 „	4,78 „

Stickstoffbestimmung:

0,1280 g Substanz ergaben 21,5 ccm feuchten Stickstoff bei 20 ° und 752 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,05 %	19,02 %

Schwefelbestimmung:

Die vollständige Zersetzung der Substanz erfolgt erst bei 300 ° nach 24 Stunden. 0,1832 g Substanz ergaben 0,1422 g $Ba SO_4$.

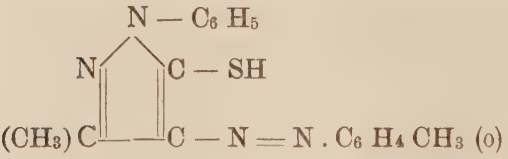
Berechnet:	Gefunden:
S = 10,88 %	10,65 %

Das Azothiopyrazol bildet schwarzrote Nadeln mit blauem Reflex, welche bei 97 ° zusammensintern und bei 102 ° schmelzen. Das Thiopyrazolon ist in Wasser

unlöslich, leichtlöslich in Alkohol, Benzol, Äther, Petroläther, Essigsäure u. s. w.

Es ist eine schwache Base, indem es sich in starker Salzsäure löst, auf Zusatz von Wasser aber wieder ausfällt. In verdünnter Natronlauge und verdünntem Ammoniak ist es leicht löslich zu den betreffenden Merkaptiden, aus welchen Verbindungen verdünnte Säuren das Merkaptan wieder ausfällen.

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-tolylthiopyrazol.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 g Azo-o-taloylpyrazol in 50 g heissem Alkohol gelöst und mit 20 g Schwefelnatriumlösung acht Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgte. Das Thiopyrazol wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, der Alkohol verjagt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1696 g Substanz ergaben 0,4110 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,23 %	66,09 %
H = 5,20 „	5,25 „

Stickstoffbestimmung:

0,1498 g Substanz ergaben 24 ccm feuchten Stickstoff bei 20 ° uud 752 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,18 %	18,13 %

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-o-tolylthiopyrazol bildet schwarzrote Nadeln, welche bei 136 ° schmelzen, und welche in ihren Eigenschaften der homologen Phenylverbindung gleichen. Die Verbindung ist isomer mit dem Methylaether des 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-phenylthiopyrazols.

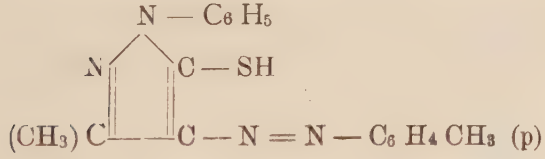
Schwefelbestimmung:

Die vollständige Zersetzung der Substanz erfogt erst in 24 Stunden bei 300 °.

0,1734 g Substanz ergaben 0,1256 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,39 %	9,95 %

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-p-tolyl-thiopyrazol.



Die p-Verbindung wird der o-Verbindung analog dargestellt. Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-p-tolyl-thiopyrazol bildet ebenfalls tief dunkelrote Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 123 ° schmelzen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2010 g Substanz ergaben 0,4854 g CO_2 und 0,0988 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,23 %	65,86 %
H = 5,20 „	5,46 „

Stickstoffbestimmung:

0,1714 g Substanz ergaben 27,2 ccm feuchten Stickstoff bei 16 ° und 752 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,18 %	18,30 %

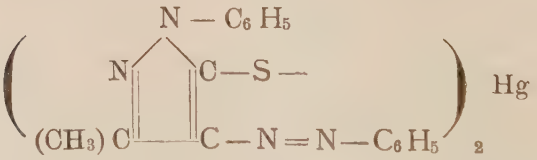
Schwefelbestimmung:

Die vollständige Zersetzung der Substanz erfolgt erst in 24 Stunden bei 300 °.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,39 %	10,28 %

0,1948 g Substanz ergaben 0,1458 g $BaSO_4$.

Quecksilbermerkaptid des 1-Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-5-thiopyrazols.



Die Darstellung des Quecksilbersalzes geschieht auf folgende Weise:

5 g Azophenylthiopyrazol werden in 50 g heissen Alkohol gelöst und solange konzentrierte heisse alkoholische Quecksilberchloridlösung hinzugefügt, bis die dunkelrote Farbe hellgelb geworden ist. Das Quecksilbersalz scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser als

gelbes Pulver aus, welches mit heissem Wasser gewaschen wird, um anhaftendes Quecksilberchlorid zu entfernen. Der Niederschlag wird auf Tonplatten getrocknet und aus heissem Toluol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 228 °. Das Quecksilbersalz ist in Alkohol und Essigsäure schwer löslich. In reichlichen Mengen löst es sich in heissem Toluol, aus dem es in rotgelben Nadeln auskrystallisiert. Es ist aufzufassen als zwei Moleküle Merkaptan, in denen die beiden Wasserstoffatome der SH-Gruppen durch das zweiwertige Quecksilber ersetzt sind.

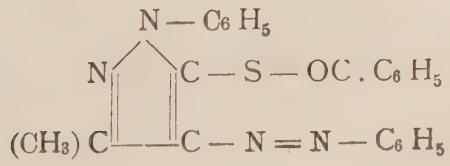
Quecksilberbestimmung:

Das Quecksilber wurde im Einschmelzrohr durch Salpetersäure in Quecksilbernitrat übergeführt. Aus dem mit 400 ccm heissem Wasser verdünnten Rohrinhalt wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff ausgefüllt und als Schwefelquecksilber gewogen.

I. 0,3304 g Substanz ergaben 0,0968 g Hg S.
II. 0,3192 g Substanz ergaben 0,0940 g Hg S.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Hg = 25,44 %	25,26 %	25,39 %

Benzoylester des 1-Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-thiopyrazols.



5 g Azophenylthiopyrazol werden bis zur schwach

alkalischen Reaktion in Natronlauge (5 %) gelöst und mit 5 g Benzoylchlorid eine viertel Stunde hindurch geschüttelt. Der Ester scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser in rotgelben Flocken aus, welche auf dem Filter solange mit verdünnter Natronlauge gewaschen werden, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Ester bei 127°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,0990 g Substanz ergaben 0,2526 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,35 %	69,58 %
H = 4,52 „	5,09 „

Stickstoffbestimmung:

0,1400 g Substanz ergaben 17,2 g Stickstoff bei 20° und 760,5 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,07 %	14,06 %.

Schwefelbestimmung:

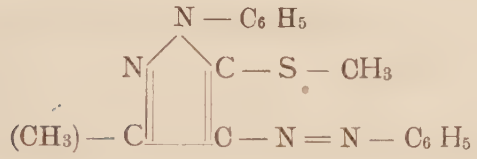
Die vollständige Zersetzung der Substanz erfolgt erst in 24 Stunden bei 300°.

0,2140 g Substanz ergaben 0,1246 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,04 %	7,99 %.

Der Benzoylester bildet rote Nadeln, beim Zerreiben gelb aussehend, welche sich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht lösen. In Natronlauge und Salzsäure ist der Ester unlöslich, hat also neutrale Eigenschaften.

Methylester des
1-Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-thiopyrazols.



5 g Azophenylthiopyrazol werden in 20 g alkoholischer Kalilauge (10 %) gelöst und zu der klaren Lösung 3 g Jodmethyl hinzugefügt, worauf die Esterbildung sofort erfolgt. Die hellrote Lösung des Kaliummerkaptids wird auf Zusatz von Jodmethyl hellgelb. Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich der Ester in reichlicher Menge in rotgelben Nadeln aus, welche beim Zerreiben vollkommen gelb aussehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser von Jodkali befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 63°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1588 g Substanz ergaben 0,3842 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,23 %	65,98 %
H = 5,20 „	5,34 „

Stickstoffbestimmung:

0,1372 g Substanz ergaben 21 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 766 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,18 %	17,68 %

Schwefelbestimmung.

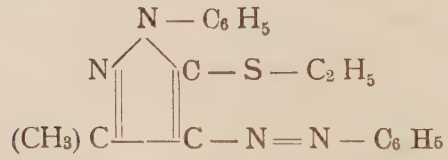
Die vollständige Zersetzung der Substanz erfolgt erst in 24 Stunden bei 300°.

0,1752 g Substanz ergaben 0,1316 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,39 %	10,32 %.

Der Methylester zeigt neutrales Verhalten; er ist weder in Salzsäure, noch in Natronlauge löslich. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln löst er sich in reichlicher Menge auf.

Aethylester des 1-Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-thiopyrazols.



Der Äthylester wird dem Methylester analog dargestellt.

5 g Azophenylthiopyrazol werden in 20 g alkoholischer Kalilauge (5 %) gelöst und mit 5 g Jodaethyl versetzt und der entstandene Ester aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet ebenfalls rotgelbe Nadeln, welche bei 71° schmelzen. In seinen Eigenschaften gleicht der Äthylester dem Methylester.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1992 g Substanz ergaben 0,4864 g CO_2 und 0,1052 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,08 %	66,60 %
H = 5,59 „	5,86 „

Stickstoffbestimmung:

0,1906 g Substanz ergaben 29,8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 749 mm.

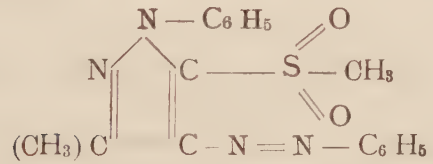
Berechnet:	Gefunden:
N = 17,39 %	17,89 %.

Schwefelbestimmung.

0,1818 g Substanz ergaben 0,1300 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,94 %	9,82 %.

Sulfon des Methylesters des 1-Phenyl-3-methyl-4-azophenyl-thiopyrazols.



Um den Methylester in das Sulfon überzuführen, werden 5 g des Esters in 80 g Essigsäure gelöst. Andererseits löst man 3,5 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser und setzt diese Lösung nach und nach zu der Esterlösung unter guter Kühlung. Das Sulfon scheidet sich nach Verbrauch der Kaliumpermanganatlösung neben Braunstein als pulvriger Körper aus. Auf Zusatz von Wasser wird die Abscheidung beschleunigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und auf Tontellern ge-

trocknet. Das Sulfon wird darauf mit heissem Alkohol ausgezogen, vom Braunstein abfiltriert, und der Alkohol verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle bilden rotgelbe Nadeln, welche bei 156 ° schmelzen. Beim Zerreiben sehen sie rein gelb aus. Sie lösen sich leicht in Äther, Alkohol, Essigsäure und Benzol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2004 g Substanz ergaben 0,4386 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,00 %	59,69 %
H = 4,71 „	4,78 „

Stickstoffbestimmung:

0,1708 g Substanz ergaben 24,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16 ° und 756 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,47 %	16,84 %

Schwefelbestimmung:

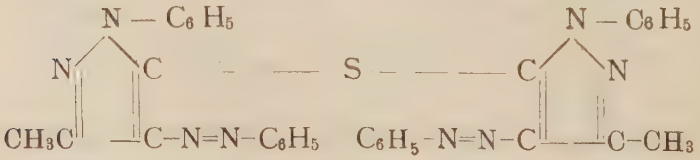
Die vollständige Zersetzung der Substanz erfolgt erst nach 36 Stunden bei 300 °.

I. 0,2121 g Substanz ergaben 0,1448 g $BaSO_4$

II. 0,1988 g Substanz ergaben 0,1362 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 9,41 %	9,37 %	9,41 %.

Sulfid des 1-Phenyl-3-methyl-4 azobenzol-5-thiopyrazols.



Zur Darstellung des Sulfids werden gleiche Ge-

wichtsteile Chlorpyrazol und Pyrazolmerkaptan innig gemischt in einer Schale 4—5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Das noch warme dickflüssige Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht, die Lösung filtriert und der Krysallisation überlassen. Die nach dem Verdunsten des Alkohols ausgeschiedenen Krystalle werden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das Sulfid bildet hellrot gelbe Nadeln, welche bei 86 ° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. In Salzsäure und Natronlauge ist der Körper unlöslich.

Schwefelbestimmung:

Die vollständige Aufschliessung der Substanz erfolgt erst nach 36 Stunden bei 300 °.

I. 0,1660 g Substanz ergaben 0,0638 g $BaSO_4$

II. 0,1806 g Substanz ergaben 0,0752 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 5,78 %	5,27 %	5,72 %

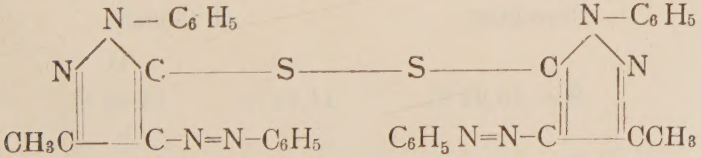
Stickstoffbestimmung:

0,1796 g Substanz ergaben bei 752 mm Barometerstand und 16 ° C 31,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,22 %	20,42 %

Disulfid des

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-thiopyrazols.



Die Darstellung des Disulfids wurde mit Hülfe des

vorher beschriebenen Quecksilbersalzes und Jod bewerkstelligt. Das Quecksilbersalz setzt sich mit Jod zu Quecksilberjodid und Disulfid um:

$$C_{32}H_{26}S_2N_8Hg + J_2 = HgJ_2 + C_{32}H_{26}S_2N_8$$

Zu einer Lösung von 1,5 g Quecksilbersalz in 50 g Toluol werden, um nicht unverändertes Quecksilbersalz neben Disulfid zu erhalten, etwas mehr als die berechnete Menge Jod, wozu 0,6 g Jod erforderlich sind, hinzugefügt. Das entstandene Quecksilberjodid wird durch den Überschuss von Jod in Toluol in Lösung gehalten. Durch Schütteln der Toluollösung mit Natriumthiosulfat wird Jod und Quecksilberjodid entfernt, aus welcher Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt werden konnte. Der schwarze Niederschlag gab nach dem Lösen in Königswasser mit Zinnchlorür eine deutliche Reaktion auf Quecksilber.

Nach dem Verdunsten des Toluols wird der Rückstand in Alkohol gelöst und die nach dem Verdunsten des Alkohols gesammelten Krystalle getrocknet. Das Disulfid bildet kleine dunkelgelbe Krystalle, welche bei 115 ° schmelzen.

Schwefelbestimmung:

Die vollständige Zersetzung der Substanz erfolgt erst bei 300 ° nach 24 Stunden.

I. 0,1106 g Substanz ergaben 0,0888 g $BaSO_4$

II. 0,1986 g Substanz ergaben 0,1568 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 10,92 %	11,02 %	10,84 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. R. Stoermer und insbesondere Herrn Professor Dr. A. Michaelis meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden.